

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-156153

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/12
H01J 1/32
H01J 11/00
H01J 11/02
H01J 43/10

(21)Application number : 10-327152

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI NOBUKO
YOSHIHARA TOSHIO

(54) MANUFACTURE OF SECONDARY ELECTRON EMISSION FILM, AND THE SECONDARY ELECTRON EMISSION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain electronic-electric components and optical components superior in mass productivity and cost by applying a magnesium compound fine-grain contained solution onto a board, and having the coated film irradiated with activated energy beams.

SOLUTION: A coated film mainly composed of magnesium compound fine-grains is irradiated with activated energy beams, to obtain a secondary electron emission film showing superior secondary electrode emissivity even with the fine-grain coated film. When this is applied to the manufacture of a plasma display panel, a glass substrate with a dielectric layer formed is useful as the substrate. It is preferable to use magnesium oxide fine-grains or magnesium hydroxide fine-grains that are superior in secondary electron emissivity, and as the magnesium compound fine-grains from the stand point of transparency of coated film, fine-grain diameter in the range of 1 nm-500 nm are preferable. Drying after coating makes the subsequent irradiation of activated energy beams effective and is preferable, and the thickness of the coated film is preferably set in the range of 100 Å-1 μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-156153

(P2000-156153A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 J 9/12		H 0 1 J 9/12	Z 5 C 0 4 0
1/32		1/32	B
11/00		11/00	K
11/02		11/02	B
43/10		43/10	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-327152

(22) 出願日 平成10年11月17日(1998. 11. 17)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 伸子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

Fターム(参考) 5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GE07

GE09 JA01 JA02 JA28 KB19

KB22 LA17 MA12 MA17 MA25

(54) 【発明の名称】 二次電子放出膜の製造方法及び二次電子放出膜

(57) 【要約】

【課題】 比較的低温度の膜形成でも優れた二次電子放出性を示し、大面積の塗布形成が可能であり、量産性・コスト面で優れた二次電子放出膜とその形成方法を提供すること。

【解決手段】 マグネシウム化合物微粒子含有液を基板上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射することを特徴とする二次電子放出膜の製造方法、及び該方法によって得られる二次電子放出膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネシウム化合物微粒子含有液を基板上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射することを特徴とする二次電子放出膜の製造方法。

【請求項 2】 マグネシウム化合物微粒子の粒子径が $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である請求項 1 に記載の二次電子放出膜の製造方法。

【請求項 3】 マグネシウム化合物微粒子が、酸化マグネシウム微粒子或いは水酸化マグネシウム微粒子である請求項 1 又は 2 に記載の二次電子放出膜の製造方法。

【請求項 4】 活性エネルギー線が、波長 $1\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の電磁波である請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の二次電子放出膜の製造方法。

【請求項 5】 活性エネルギー線が、照射エネルギー密度が $1 \sim 1000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線レーザ、エキシマレーザ又は高調波発生 YAG レーザである請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の二次電子放出膜の製造方法。

【請求項 6】 活性エネルギー線が、線量 $10 \sim 1000\text{ Mrad}$ の電子線である請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の二次電子放出膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の方法で作成されたことを特徴とする二次電子放出膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電子放出膜及びその製造方法に関し、特に光電子増倍管やプラズマディスプレイパネル等の電子・電気部品や光学部品に使用される二次電子放出膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、二次電子放出膜を製造する手段は複数あるが、主に蒸着法及び塗布法の 2 つの方法に大別される。前者では、金属或いは金属酸化物材料の真空蒸着或いはスパッタリング等が採用されてきた。後者の塗布法においては、金属アルコキシドの加水分解と重縮合反応を利用するゾルゲル法により基板に金属酸化物薄膜を形成する方法、又、金属或いは金属酸化物粒子を有機バインダー中に分散させた液を塗布する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの従来技術は、前者の蒸着法では比較的高度な真空を要するために製造コストが高く、又、量産性に難点があった。後者の塗布法では、ゾルゲル法の場合、十分な二次電子放出性を得るためには、一般には 400°C 以上の熱処理を必要とする。この点に関して低温成膜を目的とし、UV 等の熱以外のエネルギーを用いることで二次電子放出効率を向上させる試みが為されている。しかし、一般にコーティング液となるゾル液の反応性が高く、ゾル液が不安定なため、塗布法の利点を生かした製品の開発、例えば、大面積の塗布等が行えなかった。又、原材料のコ

ストが高いという難点もあった。

【0004】 一方、微粒子分散液を用いる場合、コーティング液が安定且つ比較的安価で、量産性に優れた方法である。しかし、該分散液中に含まれるバインダー成分や分散剤等の有機物が成膜後の膜中に残存するため、又、蒸着膜のような粒子同士の繋がりができないため、二次電子放出効率等の性能が蒸着法より劣っていること等の問題点があった。本発明は、これらの問題点を解決するために為されたもので、比較的低温度の膜形成でも、優れた二次電子放出性を示し且つ大面積の塗布形成が可能であり、量産性・コスト面で優れた二次電子放出膜とその形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は以下の本発明によって達成される、即ち、本発明は、マグネシウム化合物微粒子含有液を基板上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射することを特徴とする二次電子放出膜の製造方法、及び該方法によって得られる二次電子放出膜を提供する。

【0006】 本発明によれば、活性エネルギー線照射をマグネシウム化合物微粒子を主成分とする塗布膜に対して行うことにより、微粒子塗布膜でも優れた二次電子放出性を示す二次電子放出膜が得られる。本発明の重要な特徴は、塗布膜に活性エネルギー線を照射することにより形成された膜において、二次電子放出性の発現を阻害している因子を減らすことにある。詳述すると、活性エネルギー線により塗布膜中の残留有機物が減少し、更にマグネシウム化合物微粒子同士が繋がることにより、膜の二次電子放出特性が、マグネシウム化合物性微粒子が本来持ち合わせている二次電子放出特性により近づくことである。

【0007】

【発明の実施の形態】 次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明において二次電子放出膜が形成される基板としては、特に限定する必要はなく、ガラス、金属、プラスチック、紙、木材等の板状のもの、フィルム状のもの或いは成形体等を用いることができる。特に本発明をプラズマディスプレイパネルの製造に応用する場合には、基板としては誘電体層が形成されているガラス基板が有用である。

【0008】 本発明においては、先ず上記基板にマグネシウム化合物微粒子含有液が塗布される。この場合、マグネシウム化合物微粒子は、酸化マグネシウム微粒子或いは水酸化マグネシウム微粒子であることが好ましいが、マグネシウムと、他の金属、例えば、Ba、Al、Se、Ca 等との複合酸化物を用いてもよいが、二次電子放出性の優れているマグネシウム化合物微粒子を用いるのが好ましい。又、塗布膜の透明性の点から、その粒子径が $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲である方が好ましい。

【0009】 以上の如きマグネシウム化合物微粒子は以

下の如くして入手して本発明で使うことができる。塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム等のマグネシウム塩又はマグネシウムアルコキシドの水溶液又は溶剤溶液に、アンモニウム水又は水酸化ナトリウム、その他有機アミン類を添加することにより、マグネシウム化合物微粒子が得られる。又、市販のMgO微粒子、例えば、宇部興産製のUBE100A等を用いてもよい。

【0010】マグネシウム化合物微粒子含有液の溶媒としては、該液を基板上に塗布した後、除去させる必要があるために、揮発性の溶媒が好ましいが、特に限定されない。例えば、エチルアルコール、メチルアルコール、*i*so-プロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブトキシアルコール、*sec*-ブトキシアルコール、*tert*-ブトキシアルコール等のアルコール；水；酢酸エチル、酢酸メチル、2-メトキシ酢酸エチル等の酢酸エステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール；エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル；テトラヒドロフラン等のエーテル；ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、キシレン、クロロベンゼン、ジオキサン、酢酸イソアミル等が挙げられる。

【0011】マグネシウム化合物微粒子の濃度範囲は、0.5wt%~30wt%であり、0.5wt%未満であると、塗布した際に連続均一な膜が得られず、30wt%を越えると、塗膜にクラックが生じる。

【0012】又、マグネシウム化合物微粒子含有液中には、必要に応じて分散剤やバインダー成分等の添加剤を含み得る。具体的には、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤の各種カップリング剤；アセチルアセトン、エチルアセチルアセトン等のベータジケトン；その他、各種の界面活性剤やポリマー等が適宜用いられる。

【0013】上記マグネシウム化合物微粒子含有液の基板上への塗布方法としては、スプレー、ディップ、バーコーティング、ロールコート、スピンコート、ブレードコート、フレキシ印刷等の各種方法が可能である。又、オフセット或いはスクリーン印刷法でのパターン印刷法も採用可能である。この場合、塗布後に乾燥を行なうと、溶剤の蒸発とともに微粒子同士の接触が事前に促され、その後の活性エネルギー線照射が効果的になり好ましい。塗膜の厚さは、100Å~1μmの範囲が好ましい。100Åより薄い場合は、塗布法で膜を形成するのは困難であり、連続均一な膜が得られない。一方、1μmを越える場合には、塗膜にクラックが生じ、二次電子放出効率が低下する。

【0014】加熱により塗布膜の乾燥を行なう場合には、基板が耐熱性を有する範囲であればどのような温度でもよい。例えば、基板としてプラスチック基板を用い

る場合等は、室温~250℃である。本発明においては、このように基板上にマグネシウム化合物微粒子含有液を塗布した後、その塗布膜に活性エネルギー線照射を行なうものである。

【0015】上記活性エネルギー線としては、赤外線、可視光線、紫外線、X線等の電磁波光線、電子線、イオンビーム、中性子線、α線等の粒子線等が用いられる。特に、電磁波の場合、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノン水銀ランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、高調波発生YAGレーザー、他各種レーザーを線源とする波長1nm~400nmの紫外線が、膜中の残留有機物の除去には効果的であり好ましい。

【0016】又、その中でも最大瞬間エネルギーの高いレーザー、例えば、エキシマレーザー、高調波発生YAGレーザーが効果的である。これらのレーザーを用いる場合の照射エネルギー密度は、1~1000mJ/cm²の範囲であることが望ましく、それより低い場合は膜中の残留有機物を除去することができず、又、それより大きい場合は膜自身が破壊されるために所望の特性が得られない。活性エネルギー線は、電子線でもその効果を発揮する。この場合の照射線量は10~1000Mradの範囲であることが望ましい。

【0017】以上の如き本発明により得られる二次電子放出膜は、特に光電子増倍管やプラズマディスプレイパネル等の電子・電気部品や光学部品に使用される二次電子放出膜として有用である。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の説明で示される実施例は本発明の範囲内の好適例に過ぎない。従って、本発明が以下に示す実施例にのみ限定されるものではない。

1. MgO微粒子含有液の調製

平均一次粒子径が100nmのMgO微粒子（宇部興産製、UBE100A）5gを、イソプロピルアルコール94gにアセチルアセトン1gを添加した溶媒に均一に分散し、MgO微粒子含有液とした。

【0019】2. 二次電子放出性評価基板への成膜

以下に、上記のMgO微粒子含有液を用いて、図1に構造例の概略を示すカラーテレビのディスプレイ（パネル）に適用される交流型PDP（プラズマディスプレイパネル）の二次電子放出層の形成について説明する。

【0020】図1（面放電方式）に示すように、該ディスプレイはガス放電空間3を挟んで互に対向配置された前面基板1と背面基板2とから構成されている。基板1及び2は所定の厚さのガラス板で形成される。基板1の基板2に対向する面にはX電極4aとY電極4bからなる対電極4が設けられ、これらの電極を包埋するように基板1上には誘電体層5が形成されている。誘電体層5は二次電子放出層6（膜厚は通常2μm以下であるこ

とが必要)で覆われている。基板2の基板1に対向する面上にはアドレス電極7が、その上には蛍光体9が形成されている。

【0021】図1における二次電子放出層6は、以下のようにして形成する。前記のMgO微粒子含有液を誘電体層5の表面にコーティング印刷法の一つであるディップコーティング法を用い、大気中で乾燥後の膜厚がほぼ2 μ mとなるように塗布した。塗布膜形成後、120℃で1時間乾燥させた。得られたMgO微粒子膜は完全に透明な膜で、誘電体層に対して強固な密着性を示した。又、走査型電子顕微鏡による観察の結果、MgO微粒子膜は表面が均一微細であり、緻密な膜が形成されており、膜厚は2 μ m以下であることが確認された。

【0022】実施例1

前記の1時間乾燥後の塗布基板に、エキシマレーザ(ラムダフィジックス社製)にて、波長308nm、エネルギー密度200mJ/cm²の紫外線を膜に照射した。照射パルス数は1パルスである。以上のようにして膜厚約1,500Åの透明膜を得た。

【0023】実施例2

前記の1時間乾燥後の塗布基板に、4倍高調波YAGレーザ(Photonics Industries International社製)にて、波長266nm、エネルギー密度20mJ/cm²の紫外線を膜に照射した。照射パルス数は100パルスである。以上のようにして膜厚約1,500Åの透明膜を得た。

【0024】実施例3

前記の1時間乾燥後の塗布基板に、電子線照射装置Curetron(日新ハイボルテージ社製)にて、線量100Mradの電子線を膜に照射した。以上のようにして膜厚約1,500Åの透明膜を得た。

【0025】比較例1

前記の1時間乾燥後の塗布基板そのもの(活性エネルギー線が照射されていない)。

【0026】3. 二次電子放出膜の評価

上述のようにして得られた成膜基板を用いて、図1に示すようなプラズマディスプレイパネルを作製した。He-Xe(1.1%)ペニングガスを500Torr封入して測定用パネルを作製した。駆動波形は、駆動周波数

15kHz、デューティ比23%の交流パルスである。測定の結果、最小点火電圧V_f、最小維持電圧V_{sm}を測定した。下表に結果を示す。

【0027】

	最小点火電圧 V _f	最小維持電圧 V _{sm}
実施例1	153V	108V
実施例2	155V	110V
実施例3	160V	115V
比較例1	240V	175V

【0028】

【発明の効果】本発明の製造方法による二次電子放出膜は、マグネシウム化合物微粒子含有液を塗布する方法でありながら、その塗布膜に活性エネルギー線を照射することにより実用上充分な二次電子放出性を有することができる。すなわち、活性エネルギー線照射により、二次電子放出性を低下させている膜中の残留有機物の除去や、微粒子同士の繋がりができ、膜の二次電子放出特性が、マグネシウム化合物微粒子が本来持ち合わせている二次電子放出特性に近づくのである。従って、本発明によれば比較的低温度の膜形成でも優れた二次電子放出性を示し、大面積の塗布形成が可能であり、量産性・コスト面で優れた二次電子放出膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 面放電方式PDPの構成を説明する図

【符号の説明】

- 1：前面基板
- 2：背面基板
- 3：ガス放電空間
- 4a：X電極
- 4b：Y電極
- 5：誘電体層
- 6：二次電子放出層
- 7：アドレス電極
- 8：障壁
- 9：蛍光面

(5)

特開 2000-156153

【図 1】

